

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-137681

(43)公開日 平成10年(1998)5月26日

(51)Int.Cl.⁶

B 05 D 7/14
B 32 B 15/08
B 60 K 15/03

識別記号

F I

B 05 D 7/14
B 32 B 15/08
B 60 K 15/02

A
G
A

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全35頁)

(21)出願番号

特願平8-296834

(22)出願日

平成8年(1996)11月8日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社
兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28
号

(72)発明者 尾形浩行

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 鈴木幸子

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(72)発明者 望月一雄

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54)【発明の名称】 成形性の優れた高耐食性燃料タンク用鋼板

(57)【要約】

【課題】特にアルコールそのものあるいはアルコールと
蟻酸の混合されたガソリンに耐えうるタンク材料で、優
れた耐食性、プレス加工性、シーム溶接性を有する高耐
食性燃料タンク用鋼板の提供。

【解決手段】鋼板の両表面に最下層としてZnまたはZ
nを主成分とする金属めっき層を有し、その上層の両面
にクロメート皮膜を有し、さらにその一方の面の上層に
AlおよびNi金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂と硬
化剤を主成分とする金属粉末含有有機樹脂皮膜を有し、
かつ他方の面の上層に水酸基、イソシアネート基、カル
ボキシル基、グリシジル基およびアミノ基から選ばれた
少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の樹脂
とシリカとポリオレフィンワックスを主成分とするシリ
カ含有有機樹脂皮膜を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】鋼板の両表面に最下層としてZnまたはZnを主成分とする金属めっき層を有し、その上層の両面にクロメート皮膜を有し、さらにその一方の面の上層にA1およびNi金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂と硬化剤を主成分とする金属粉末含有有機樹脂皮膜を有し、かつ他方の面の上層に水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の樹脂とシリカとポリオレフィンワックスを主成分とするシリカ含有有機樹脂皮膜を有することを特徴とする成形性の優れた高耐食性燃料タンク用鋼板。

【請求項2】前記金属粉末含有有機樹脂皮膜中の金属粉末が有機樹脂100重量部に対して30～110重量部であり、金属粉末の組成がNi/A1=80/20～30/70(重量比)であり、

金属粉末のうちA1粉末の形状が長径8～18μm、短径1～10μm、厚み1～5μmの鱗片状であり、Ni粉末の形状が粒径1～9μmの粒状であり、前記アミン変性エポキシ樹脂がエポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対し、0.2～1.0モルのアルカノールアミンを付加してなる複合体樹脂であり、かつアミン変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が5000～50000の範囲であり、

前記アミン変性エポキシ樹脂と硬化反応し得る硬化剤を樹脂100重量部に対して2～20重量部含有し、かつメチルエチルケトンをしみこませた10mm×5mmのフェルトに500gの荷重をかけた状態で皮膜表面をこすり、下地が露出するまでの往復回数を測定し、下記の式で定義した硬化度が80%以上であり、

前記金属粉末含有有機樹脂皮膜の厚さが2～10μmである請求項1に記載の成形性の優れた高耐食性燃料タンク用鋼板。

硬化度=下地が露出するまでの往復回数/100×100%

【請求項3】前記シリカ含有有機樹脂皮膜が、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の樹脂100重量部とシリカ5～80重量部と軟化点が70～150°Cで平均粒径が1～7μmのポリオレフィンワックス1～40重量部からなり、かつ該シリカ含有有機樹脂のガラス転移温度(Tg)が0～90°Cであり、

シリカ含有有機樹脂皮膜の厚さが0.5～1.5μmである請求項1または2に記載の成形性の優れた高耐食性燃料タンク用鋼板。

【請求項4】前記Znを主成分とする金属めっき層が、Zn-Ni合金めっき、Zn-Co合金めっき、Zn-Fe合金めっき、Zn-Ni-Cr合金めっき、Zn-

Ni-Co合金めっき、Zn-A1合金めっきの内いずれかであり、ZnまたはZnを主成分とする金属めっき層の目付量が10～200g/m²である請求項1～3のいずれかに記載の成形性の優れた高耐食性燃料タンク用鋼板。

【請求項5】前記クロメート皮膜の付着量が、金属クロム換算で片面あたり5～200mg/m²である請求項1～4のいずれかに記載の成形性の優れた高耐食性燃料タンク用鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は成形性の優れた高耐食性燃料タンク用鋼板に係り、特にアルコールそのものあるいはアルコールと蟻酸の混合されたガソリンに耐えうるタンク材料で、優れた耐食性、プレス加工性、シーム溶接性を有する高耐食性燃料タンク用鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】北米、中南米、欧洲ではエネルギー政策として石油依存率の低減を国策とする国が多く、自動車用新燃料としてアルコール(メタノール、エタノール)そのもの、あるいはこれらをガソリンに5～20%混合したいわゆるガソホールの導入比率が年々拡大の傾向にある。

【0003】しかしながら、これらアルコール系燃料は、(a)水を含みやすい、(b)水混入量の増加、温度の低下により層分離する、(c)アルコールが酸化劣化して有機酸を生成する可能性があり(例えばメタノールの場合は蟻酸、エタノールの場合は酢酸へと変化する)、下層にアルコールまたは/および有機酸と水を主成分とする分離層を生じる、(d)メタノールを40%以上含むアルコールとガソリン混合物に対して、現行タンク材料の主流であるターン(Pb-Sn合金)めっき鋼板はめっき層が溶解する、など通常のガソリン燃料に比べて一段と強い腐食性を有している。

【0004】しかるに自動車の燃料タンクは安全確保の点から最重要部品として位置付けられており、この材料としてはシーム溶接部の欠陥がないこと、タンク内外面ともに腐食による穴あきが発生しないこと、さらには燃料循環系統でフィルターの目詰まりを発生するような浮遊性の腐食生成物が生じないことが要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、現在通常の自動車用燃料タンク材料は、たとえば特公昭57-61833号公報に示されるようなPb-Sn合金溶融めっき鋼板や、特公昭53-19981号公報に示されるようなZnめっき鋼板に厚クロメート処理を施したもののが使用されている。これらの材料のガソリン、アルコールあるいはアルコール混合ガソリンに対する耐食性(以下内面耐食性と称する)について見ると、Pb-Sn合金がメタノールに非常に溶解しやすい欠点を有しており、メタノール混

合ガソリンに対しては実用が困難と考えられる。

【0006】一方、電気Znめっき鋼板に厚クロメート処理を施した材料の内面耐食性はZnの犠牲防食作用により、若干の赤錆、穴あきの発生が抑制される。しかしZnの溶出速度が大きく、浮遊性の白色沈殿物が多量に発生し、燃料循環系統でフィルターの目詰まりが発生する。Zn溶出後は素地鋼の赤錆、穴あきが発生しやすい欠点を有し、燃料タンク用鋼板として不充分である。

【0007】前述の電気Znめっき鋼板の代わりにZnを主成分とする合金めっき鋼板、たとえば特開昭55-110791号公報に示されるZn-Ni合金めっき鋼板、特公昭57-33347号公報に示されるZn-Co合金めっき鋼板、特公昭57-61831号公報に示されるZn-Fe合金めっき鋼板、特公昭54-33222号公報に示されるZn-Al合金めっき鋼板、特開昭57-70288号公報に示されるZn-Ni-Cr合金めっき鋼板、特公昭57-33347号公報に示されるZn-Co-Ni合金めっき鋼板を用いた場合、前記各合金めっき層の溶出速度がZnめっき層に比べてかなり抑制されるため、内外面ともに腐食が抑制される。しかし、依然としてタンク外面側の穴あき腐食やタンク内面側の浮遊性の白色沈殿物の発生によるフィルターの目詰りや穴あき腐食を解決するには至らない。

【0008】上記欠点を解決すべく、アルコール単独あるいはアルコール混合ガソリン、とりわけ腐食性の強いアルコールと蟻酸の混合されたガソリンに対してすぐれた内面耐食性を発揮し、かつタンク外面が外環境に対して優れた耐食性（以下、外環境に対する耐食性を外耐食性と称する）を発揮し、さらにタンク製造工程においてすぐれたプレス加工性、抵抗溶接性を発揮する高耐食性燃料タンク用鋼板が、特公平2-18981号、特公平2-18982号、特公平3-25349号各公報に記載されている。特公平2-18981号公報には、Pb/Sn合金またはSnを主成分とする金属めっき層、上層として金属粉末を含む有機樹脂皮膜を有する鋼板が記載されている。特公平2-18982号、特公平3-25349号各公報には、ZnまたはZnを主成分とする金属めっき層、上層として金属粉末を含む有機樹脂皮膜を有する鋼板が記載されている。

【0009】上記3つの公報に記載されている金属粉末含有有機樹脂皮膜は、その有機樹脂中の40～90%がフェノキシ樹脂で占められている。このためガソリンタンクとして用いるときの外面側の特性は、フェノキシ樹脂が有する水酸基と金属粉末の親和性が不足するため、プレス加工時に金属粉末が皮膜から脱離する。このため外面側はめっきの剥離が生じ、プレス成形性が悪くなる。

【0010】ガソリンタンクとして用いるときの内面側は、上記の金属粉末の脱離やめっき層の剥離によってダメージを受けた部分の内面耐食性が悪くなる。ダメージを受けていない平面部分も、皮膜中の樹脂／金属粉末間

に腐食液が滞留しやすくなり、内面耐食性が劣り、いまだ実用化には無理がある。

【0011】またいずれの鋼板も、タンク内外面の樹脂皮膜が熱硬化性であるため、熱分解しづらく、ナゲット生成過程における皮膜排除が困難になり、シーム溶接性が低下する。つまり金属粉末により通電点を確保しても、残存する皮膜周辺の母材が溶接不良を起こすため、充分なナゲット間のラップが得られず燃料もれが生じる。場合により、充分な溶接強度が得られず剥離が生じる。以上のように種々の性能不良を残しておりまだ実用化に至らない。

【0012】したがって、本発明は、このような現行タンク材料の欠点を解消し、アルコール、特にメタノールそのものあるいはメタノールが酸化して生成した蟻酸の混合されたガソリンに対してすぐれた内面耐食性を発揮し、かつタンク製造工程においてすぐれたプレス加工性、シーム溶接性および外耐食性を発揮する高耐食性燃料タンク用鋼板を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】その結果、鋼板表面に下層としてZnまたはZnを主成分とする金属めっき層を設け、その上層にクロメート皮膜を設け、さらにその一方の面の上層に有機皮膜として金属粉末含有有機樹脂皮膜を設け（以下この面を内面と称す）、他方の面の上層に有機皮膜としてポリエチレンワックスおよびシリカを含有したシリカ含有有機皮膜を設ける（以下この面を外面と称す）ことによって、これらの問題を一挙に解決しうるという全く新たな知見を得て本発明を完成したものである。

【0014】すなわち、本発明は、鋼板の両表面に最下層としてZnまたはZnを主成分とする金属めっき層を有し、その上層の両面にクロメート皮膜を有し、さらにその一方の面の上層に皮膜がA1およびNi金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂と硬化剤を主成分とする金属粉末含有有機樹脂皮膜であり、かつ他方の面の上層に皮膜が水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシル基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の樹脂とシリカとポリオレフィンワックスを主成分とするシリカ含有有機樹脂であることを特徴とする成形性の優れた高耐食性燃料タンク用鋼板を提供するものである。

【0015】更に好ましくは、前記金属粉末含有有機樹脂皮膜中の金属粉末が有機樹脂100重量部に対して30～110重量部であり、金属粉末の組成がNi/A1=80/20～30/70（重量比）であり、A1粉末の形状が長径8～18μm、短径1～10μm、厚み1～5μmの鱗片状であり、Ni粉末の形状が粒径1～9μmの粒状であり、前記アミン変性エポキシ樹脂がエポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対し、0.2～1.0モルのアルカノールアミンを付加してなる複合体樹脂で

あり、かつアミン変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が5000～50000の範囲であり、前記アミン変性エポキシ樹脂と硬化反応し得る硬化剤を樹脂100重量部に対して2～20重量部含有し、かつメチルエチルケトンをしみこませた10mm×5mmのフェルトに500gの荷重をかけた状態で皮膜表面をこすり、下地が露出するまでの往復回数を測定し、下記の式で定義した硬化度が80%以上であり、前記金属粉末含有有機樹脂皮膜の厚さが2～10μmである。

硬化度 = 下地が露出するまでの往復回数 / 100 × 100%

【0016】またさらに、前記シリカ含有有機樹脂皮膜が水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリジル基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の樹脂100重量部とシリカ5～80重量部と軟化点が70～150°Cで平均粒径が1～7μmのポリオレフィンワックス1～40重量部からなり、かつ該シリカ含有有機樹脂のガラス転移温度(Tg)が0～90°Cであり、シリカ含有有機樹脂皮膜の厚さが0.5～1.5μmであるのが好ましい。

【0017】前記Znを主成分とする金属めっき層が、Zn-Ni合金めっき、Zn-Co合金めっき、Zn-Fe合金めっき、Zn-Ni-Cr合金めっき、Zn-Ni-Co合金めっき、Zn-Al合金めっきの内いずれかであり、ZnまたはZnを主成分とする金属めっき層の目付量が10～200g/m²であり、前記クロメート皮膜の付着量が、金属クロム換算で片面あたり5～200mg/m²であるのが好適である。

【0018】

【作用】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。まず本発明の高耐食性燃料タンク用鋼板は鋼板表面に最下層としてZnまたはZnを主成分とする金属めっき層を有する。該金属めっき層は、アルコールおよびアルコール混合燃料中において鉄地より卑な電位を示す金属層であるから、めっき層が損傷したプレス加工部においてもZnの犠牲防食作用により赤錆、穴あきの発生を抑制し、燃料タンクの外表面耐食性を向上させる。一方内面は有機皮膜のバリヤー効果により蟻酸水溶液の浸透を防ぎ、酸に対して弱いZnの溶出と共にともなう浮遊性の白色沈殿物の生成を抑制する。

【0019】なお、該金属めっき層をZnを主成分とする合金めっき層とすると、犠牲防食作用時におけるめっき層の溶出速度が遅くなるので、Zn単独のめっき層とした場合に比べて低目付量で燃料タンクの穴あき寿命を延長させることができる。かつ後述する上層のクロメート層や金属粉末含有有機樹脂皮膜と複合した場合の耐食性もより向上する。このようなZnを主成分とする金属めっき層としては、Zn-Ni合金めっき、Zn-Co合金めっき、Zn-Fe合金めっき、Zn-Al合金めっき、Zn-Ni-Cr合金めっき、Zn-Ni-Co合金めっき

合金めっきの内、いずれかが好適である。

【0020】このようなZnまたはZnを主成分とする金属めっき層の目付量は10～200g/m²が好ましい。より好ましくは20～100g/m²である。めっき目付量が10g/m²未満では鋼板表面の隠蔽効果が不充分となり、下層に必要とされる耐食性が不足する。また200g/m²を超えると下層に必要とされる耐食性が飽和する。以上に述べたようなZnまたはZnを主成分とする金属めっき層は公知の電気めっき法、溶融めっき法により形成できる。

【0021】たとえばZnめっき層は、ZnSO₄・7H₂O 410g/l、AlCl₃20g/l、Na₂SO₄ 75g/lの混合溶液を用い、pH3～5、温度20～30°C、電流密度1～10A/dm²で電気めっきすることで形成できる。またZnを主成分とする金属めっき層は、Zn-Ni合金めっきの場合ZnSO₄・7H₂O 300g/l、NiSO₄・6H₂O 200g/lの混合溶液、Zn-Co合金めっきの場合はZnSO₄・7H₂O 200g/l、CoSO₄・7H₂O 200g/l、Na₂SO₄ 45g/lの混合溶液、Zn-Fe合金めっきの場合は、ZnSO₄・7H₂O 110g/l、FeSO₄・7H₂O 100g/l、(NH₄)₂SO₄ 20g/l、KCl 20g/l、クエン酸第2アンチモン 60g/lの混合溶液、Zn-Ni-Cr合金めっきの場合は、ZnSO₄・7H₂O 160g/l、NiSO₄・6H₂O 240g/l、CrO₃ 2g/lの混合溶液、Zn-Ni-Co合金めっきの場合は、ZnSO₄・7H₂O 100g/l、NiSO₄・6H₂O 60g/l、CoSO₄・7H₂O 60g/l、(NH₄)₂SO₄ 5g/l、H₂SO₄ 10g/lの混合溶液を用い、それぞれをpH2.0～4.5に調整し、電流密度5～50A/dm²、温度、室温～60°Cで電気めっきすることで形成できる。Zn-Al合金めっきの場合は、Al 4～5%、Zn 95～96%から成る溶融めっき浴あるいはAl 50～60%、Zn 50～40%の溶融めっき浴により形成できる。

【0022】次に本発明においては、めっき層の上部にクロメート皮膜を形成させる。クロメート付着量は金属クロム換算で片面あたり5～200mg/m²、より好ましくは、10～100mg/m²である。クロメート皮膜は両面に設ける。5mg/m²未満の場合、その上層の有機皮膜との密着性が不足するため、プレス加工時、摺動部の皮膜が剥離し、場合によってはめっき層の剥離まで発生する。また付着量が少ないために自己修復に用いられるべき6価クロム成分が不足し、かつ前記めっき層の剥離と相まって外表面の加工部耐食性が不足する。200mg/m²超えの場合、クロメート皮膜自体が非常に脆くなり加工摺動部でクロメート皮膜の剥離が発生し、これに伴うその上層の有機皮膜の剥離も生じ

る。このため、内外面の加工部耐食性が不足する。

【0023】そして最上層として、内面側は金属粉末、末端アミン変性エポキシ、硬化剤を主成分とする金属粉末含有有機樹脂で被覆し、外面側は樹脂、シリカ、ポリオレフィンワックスからなるシリカ含有有機樹脂で被覆する。内面側は溶接性、耐ガソリン性等に優れるため、ガソリンタンクの内面側（すなわちガソリンと接する側）として用いるのが好ましい。外面側は耐食性、潤滑性に優れるので、ガソリンタンクの外面側として用いるのが好ましい。

【0024】最初に内面の金属粉末含有有機樹脂皮膜について説明する。内面側の金属粉末含有有機樹脂皮膜は、アルコール特にメタノールそのものあるいはメタノールが酸化して生成した蟻酸の混合されたガソリンに対してすぐれた耐食性、耐久性を有する金属粉末と樹脂成分からなり、該金属めっき層およびクロメート層とアルコール系燃料との直接接触を阻止するための防食層の役目をはたす。

【0025】金属粉末添加の目的は、抵抗溶接性の確保である。すなわち有機樹脂皮膜は一般に高い電気絶縁性を有し、しかも樹脂皮膜の膜厚は2~10μmの薄膜であるため、鋼板の凸部の露出を全く期待できず、抵抗溶接が困難である。そこで本発明はガソリンタンク内面側の有機樹脂皮膜中に、金属粉末を必要量分散させ、皮膜の電導性を高めるのである。

【0026】金属粉末は固有抵抗が高いものが発熱量が大きく有用であり、具体的にはNi、Al、Fe、Cu、等が考えられる。Niはメタノールに対して耐食性が優れかつ固有抵抗が高いため最も有用である。またAlはNiに比較して固有抵抗や融点が低く、必ずしも溶接には最適ではないが、鱗片状の形状が、有機皮膜中で蟻酸水溶液の透過を抑制するため有用である。AlとNiを組み合わせ、適正比率で有機樹脂皮膜中に添加することで前述の目的は達成される。Fe、Cuはメタノールに対して耐食性が劣り、有用ではない。

【0027】金属粉末の形状は、粒状、フレーク状いずれも適用できるが、前記の通り形状により、内面耐食性や抵抗溶接性が若干変化する。Ni粉末の形状は粒径1~9μmの粒状のものが好ましい。より好ましくは、2~7μmである。粒径が1μm未満の場合、通電点が不足する。粒径が9μmを超える場合、通電点は充分に有するため、少量の添加で抵抗溶接性が向上する。ところが、皮膜が多孔質になりため、内面耐食性が劣化し、さらにはプレス加工時における塗膜のパウダリングも問題になる。

【0028】Al粉末の形状は長径が8~18μm、短径が1~10μm、厚みが1~5μmの鱗片状である。さらに好ましくはAl粉末の長径は10~15μm、短径は5~8μm、厚みは2~4μmが好ましい。長径、短径が各々8、1μm未満の場合、鱗片の面積が小さす

ぎるため、蟻酸等の水溶液の透過抑制能が低くなり、内面耐食性が低下する。この問題は長径のみ又は短径のみが短い場合にも同様の現象が起こる。一方長径、短径が各々18、10μm超えの場合、皮膜が多孔質になりすぎるため、皮膜の強度が不足し、脆い状態になる。このため、パウダリングが生じたり、プレス加工部の内面耐食性が低下する。また厚みが1μm未満の場合、内面耐食性の寿命が短くなる。厚みが5μm超えの場合、塗膜表面に露出するAl粉末の割合が多くなりすぎると、抵抗溶接性が低下する。

【0029】金属粉末の添加量を限定した理由を述べる。金属粉末の添加量は有機樹脂皮膜中の樹脂100重量部に対して30~110重量部、好ましくは45~100重量部である。30重量部未満の場合、通電点が不足し電導性に劣るため抵抗溶接性が低下するからである。110重量部超えの場合、有機皮膜自体が脆弱になりプレス時の耐パウダリング性が低下し内面耐食性が低下する。

【0030】前記適正な金属粉末添加量の場合にもNi/AI比(重量比)が80/20~30/70である必要がある。すなわちNi/AI比が30/70未満の場合には固有抵抗が高いNi量が不足して抵抗溶接性に劣る。また80/20超えの場合、燃料の浸透を抑制する働きを有するAl量が減るため、内面耐食性が低下する。好ましくは70/30~40/60である。

【0031】次に本発明で用いられる内面側の樹脂成分は、いうまでもなくガソリン、アルコール、蟻酸系燃料に対してすぐれた耐食性、耐久性を有し、かつ素地原板に対する塗膜密着性、プレス成形性においてすぐれた特性を発揮するものである。すなわち、アミン変性エポキシ樹脂により、すぐれたプレス成形性とアルコール系燃料に対する耐食性および素地原板に対する塗膜密着性が確保される。アミン変性エポキシ樹脂は、すぐれたプレス成形性を確保するため、5000~50000、好ましくは10000~40000の分子量を有するエポキシ樹脂が好ましい。

【0032】エポキシ樹脂の原料は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ヒドントイン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらのうち、塗料としての安定性やプレス性、内面耐食性を安定して得るために製造条件範囲の広さからビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0033】この具体例はエピコート1010、1009、1007、1004、1001（いづれも油化シェルエポキシ（株）製）やこれらのエポキシ樹脂を高分子化させたフェノキシ樹脂（UCC社製）等が挙げられる。これらを単独、あるいはアジピン酸、アゼライン

酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等のジカルボン酸を反応させたエポキシエステル樹脂を用いてもよい。また、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルとの併用でも良い。

【0034】ここで分子量が5000～50000の範囲でなければならない理由を述べる。分子量が5000未満の場合、樹脂の分子量が低すぎるため、分子間力が不足し、皮膜の強靭性が不足する。このため、プレス加工時に皮膜が削られ、プレス性が不足する。また分子量が50000超の場合、エポキシ基に付加されているアルカノールアミンの量が少なくなるため、樹脂と金属粉末との親和性が不足し、プレス加工時に皮膜からの金属粉の脱離が発生したり、内面耐食性が不足する。

【0035】前記エポキシ樹脂のエポキシ基に付加するアミンとしては、エチルエタノールアミン、エタノールアミン等のモノアルカノールアミンおよびジエタノールアミン、ジプロパンノールアミン、ジブタノールアミン等のジアルカノールアミン等が挙げられる。後に述べる硬化剤との低温反応性をより高めるには、一級水酸基をより多く導入可能なジアルカノールアミンが好ましい。

【0036】エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に付加するアルカノールアミンのモル数は0.2～1.0モルでなければならない。エポキシ当量が500～1000の場合、アルカノールアミンのモル数は0.2～0.6モル、エポキシ当量が1000～5000の場合、アルカノールアミンのモル数は0.6～1.0モルが特に好ましい。アルカノールアミンのモル数が0.2未満の場合、アミン変性度が不足するため、金属粉末とエポキシ樹脂の親和性が低下し、プレス加工時に金属粉末が皮膜から脱離する。その程度が激しい場合には、めっき層の剥離が生じるため、プレス性が劣る。また同様の理由から皮膜中の樹脂／金属粉末間に腐食液が滞留しやすくなり、充分な疎水性が得られず蟻酸水溶液を皮膜中に呼び込み易いことも要因となって、腐食性の強いメタノール系燃料に対する内面耐食性が不足する。アルカノールアミンのモル数が1.0モルを超えるとその超えた分はエポキシ基に付加せず経済的ではなく、余剰アミンが吸水性を高め内面耐食性が低下する。

【0037】本発明では硬化剤を配合する。かかる硬化剤としてはイソシアネート系硬化剤、アミン系硬化剤、メラミン系硬化剤、ジアンジアミド系硬化剤、ヒドロジド系硬化剤、フェノール系硬化剤、ホウ素系硬化剤、イミダゾール系硬化剤等を挙げることができる。このような硬化剤は前記複合樹脂と反応するものとして配合する。

【0038】この硬化剤の割合はアミン変性エポキシ樹脂（固形分）100重量部に対して2～20重量部、好ましくは4～10重量部の割合で配合する。硬化剤の配合割合が2重量部未満の場合、硬化度が低過ぎるため、蟻酸透過の抑制能が不足し、内面耐食性が低下する。ま

た皮膜の強靭性が不足するため、プレス性が低下する。一方、20重量部超えの場合、未反応硬化剤が樹脂皮膜を脆弱にするため、プレス性が低下し、また吸水率が高くなるため、内面耐食性が低下する。

【0039】皮膜の硬化度が重要である。硬化度はメチルエチルケトンをしみこませた10mm×5mmのフェルトに500gの荷重をかけた状態で皮膜表面をこすり、下地が露出するまでの往復回数を測定し、以下の式で定義する。

硬化度=下地が露出するまでの往復回数／100×100%

この試験で、下地が露出するまでの回数が100往復回数以上であれば、通常の使用にたえることができる。硬化度は80%以上が好ましく、硬化度が80%未満の場合、硬化度が低過ぎるため、蟻酸透過の抑制能が不足し、内面耐食性が低下する。また皮膜の強靭性が不足するため、プレス性が低下する。

【0040】以上に述べたように本発明においては前記の金属粉末と上述のアミン変性エポキシ樹脂成分を含む有機樹脂皮膜を内面側の上層として設けるものである。この皮膜の厚さは2～10μmが好ましい。2μm未満では外層として要求される内面耐食性が不充分である。10μmを超えると、耐食性が飽和し、プレス加工性、シーム溶接性が低下する。

【0041】また内面側の樹脂皮膜への添加剤としては潤滑剤、カップリング剤、顔料、チクソトロピック剤、分散剤等の添加剤を皮膜中に添加することもできる。

【0042】この塗料の作成方法の一例を示す。アミン変性エポキシ樹脂は500～5000のエポキシ当量を有するエポキシ樹脂にアルカノールアミンを添加し、常温～100℃で4～5時間反応させることにより得られる。次に本発明ではサンドミルやアトライターで樹脂中に金属粉、硬化剤を添加し、所定比率の金属粉含有有機樹脂塗料を作成する。

【0043】次に外面のシリカ含有有機樹脂皮膜について説明する。外面側のシリカ含有有機樹脂皮膜はシリカが複合された潤滑性樹脂が好ましい。このシリカ含有有機樹脂に使用するベース樹脂は、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の樹脂であればよい。具体的には、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂やフェノール樹脂、メラミン樹脂等を硬化剤として用いて変性したものが挙げられる。本発明におけるこれらの樹脂の有用性は、シリカ表面の水酸基とこれらの樹脂を反応させ、高耐食性を有する無機-有機複合皮膜を形成させ、タンク外面の耐食性を向上させることである。

【0044】シリカは上述したように、外面側の有機樹脂皮膜に耐食性を付与するために配合する。シリカとし

ては、コロイダルシリカ（例えば、日産化学（株）製スノーテックス-SOやスノーテックス-N）、オルガノシリカゾル（例えば、日産化学（株）製エチルセロソルブシリカゾル）、シリカ粉末（例えば、アエロジル（株）製気相シリカ粉末）や自身が縮合することによりシリカになる有機シリケート（例えば、エチルシリケート等を酸触媒と併用して用いる）等がある。シリカ粉末の粒径は、シリカを均一に分散させるために5~70nmが好ましい。

【0045】ベース樹脂とシリカの反応促進剤としてシランカップリング剤を用いてもよい。シランカップリング剤として、 α -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等があげられる。ベース樹脂中に反応促進剤、安定剤、分散剤等の一般的な添加剤を、本発明の主旨を損なわない範囲で適宜添加することは差し支えなく、むしろ好ましい。

【0046】次に潤滑性付与剤について説明する。一般にポリオレフィン系のワックス、フッ素系のワックス等の有機系や二硫化モリブデン、有機モリブデン、グラファイト、フッ化カーボン、金属石鹼、塗化ホウ素等の無機系の乾式潤滑剤が軸受け用潤滑剤として使用される。また、これらの潤滑剤はプラスチックや油、グリース等に添加されて、潤滑性を向上させるために用いられている。これらの潤滑剤を用いて潤滑性の検討を行った。本発明のような高速プレス成形という摺動部の発熱を伴う過酷なプレス条件で、皮膜剥離が生じない、連続成形可能な高度の潤滑性を有する樹脂処理鋼板を得るために、一般にベース樹脂のガラス転移温度が70°C程度以上と高くなければならない。摩擦係数が小さく樹脂皮膜表面に突出した潤滑剤を用いると、金型との摩擦衝撃を潤滑剤が吸収し、ベース樹脂のガラス転移温度を下げるのと同じ効果を示す。このような皮膜で処理された鋼板を使用すると、樹脂皮膜表面の潤滑剤が金型との摩擦を低減し、樹脂皮膜の損傷が防止され、工業生産時の連続成形性が向上する。突出した潤滑剤を用いることによりベース樹脂のガラス転移温度を40°C程度まで低下させることができるのである。

【0047】このような目的にあった潤滑剤について鋭意検討した。その結果、平均粒径が1~7μmのポリオレフィンワックスが有効であることが分かった。すなわち平均粒径が1μm未満の場合、有機皮膜から突出する潤滑剤の量が少なくプレス加工性が低下する。7μmを超える場合、有機皮膜が脆弱になりすぎ、皮膜の耐パウダリング性が低下するため、プレス性が劣る。ポリオレフィンワックスはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン系炭化水素の重合体から成るワックスであればいずれでもよいし、これらを組み合わせて用いても良い。

【0048】またポリオレフィンワックスには種々の融

点のものが知られている。融点が70~150°Cの範囲であれば、何れのものを用いても良い。低融点と高融点のものを組み合わせて用いてもよく、こうすることにより、いっそうプレス加工性が良好になる。融点が70°C未満の場合、発熱を伴う過酷なプレス条件下では、ワックス層の弹性率が著しく低下するため、潤滑性が低下し、プレス性が劣る。融点が150°C超えの場合、ワックスの軟化が不足し、ワックス層が強靭すぎるため、潤滑性が低下し、プレス性が劣る。

【0049】シリカ含有有機樹脂中のシリカ、ポリオレフィンワックスの配合量は下記の割合で含まれていることが好ましい。耐食性を向上させるためのシリカは、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシル基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の樹脂100重量部に対して5~80重量部加えることが好ましい。5重量部未満では、耐食性が低下し、80重量部を超えると皮膜が脆弱になり、成形時に型かじりが生じてプレス性が低下する。また、シリカは熱分解性が劣るため、抵抗溶接性が低下する。より好ましくは20~60重量部である。

【0050】潤滑性付与剤の添加量は水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシル基およびアミノ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の樹脂100重量部に対して、ポリオレフィンワックスは1~40重量部以下が望ましい。40重量部を超えると樹脂皮膜強度が低下し、潤滑性が低下する。1重量部未満では潤滑性が不足する。より好ましくは5~30重量部である。

【0051】以上に述べた成分を以上に述べた割合で含有させ、ベース樹脂等の必須成分とその他の添加剤を組み合わせることが好ましい。このようなシリカ含有有機樹脂のガラス転移温度は（Tg）は0~90°Cである。この範囲を外れるとプレス加工性が悪く、プレス加工部の耐食性も悪くなる。

【0052】シリカ含有有機樹脂皮膜の厚みは片面で乾燥膜厚で0.5μm~1.5μmとすることが好ましい。膜厚が0.5μm未満では鋼板表面の凹凸をうめきせず、耐食性が低下する。また1.5μmを超えると耐食性の向上効果はあるが抵抗溶接性の低下が著しい。また金属ろうの濡れ性が著しく劣り、ろう付け性も著しく低下する。

【0053】本発明の高耐食性燃料タンク用鋼板は以上のような如き構成を有するものである。プレスの難易度に応じて潤滑油を塗布しても全く問題はなく、むしろ塗膜の損傷防止の観点からは有効である。

【0054】上述した樹脂皮膜を形成させる具体的方法の一例を示す。内面側の樹脂皮膜は前記のアミン変性エポキシ樹脂を主体として、これに適量の有機溶剤あるいは硬化剤、金属粉末さらにはその他一般的に使用される添加成分を配合した塗料組成物として、塗布、乾燥して

形成せしめることができる。内面側の金属粉含有有機樹脂皮膜の形成に関する一例を以下に示す。まず環流冷却器、攪拌装置、温度計および窒素ガス吹き込み装置を付した反応装置にエピコート1007(油化シェルエポキシ(株)製エポキシ樹脂エポキシ当量=2000)200.0g(エポキシ基1当量)にトルエン1000gを加え、窒素置換の後に80°Cまで昇温し、均一溶液とした。次にこの溶液にジエタノールアミン52.5gを30分かけて滴下後1時間反応させた。このようにして得られた複合体に金属粉末、界面活性剤、有機溶剤、硬化剤、その他添加剤を加えて混練し懸濁液を作る。用いる有機溶剤の量は、懸濁液全体に対して60~85重量部が好ましい。次にこれをロール塗装により必要な厚さに塗装し乾燥後板温150~300°Cの範囲で焼付ければ良い。

【0055】外面側の有機樹脂皮膜の形成に関する一例を以下に示す。まず環流冷却器、攪拌装置、温度計および窒素ガス吹き込み装置を付した反応装置にデンカブチラール#2000-L(電気化学工業(株)製ポリビニルブチラール樹脂:平均重合度=300)の固形分30%セロソルブ溶液200gを入れ、窒素置換の後充分に攪拌しながら滴下ロートを通じてエチルポリシリケート(エチルシリケート40、日本コルコート化学(株)製z:重合度=4~6、SiO₂分40%)100gを滴下する。ついでオルトリン酸水溶液30gを徐々に滴下し、かかるのちに混合物を90°Cまで昇温し、還流下で4時間反応せしめ、ポリオレフィンワックスを添加し、無色透明の樹脂混合物又は複合を得た。この樹脂混合物または複合物をロール塗布、スプレー塗布、浸漬塗布等の公知の通常の方法により所定の厚さとなるように塗布し通常50~180°Cで通常3~90秒間乾燥させる。

【0056】

【実施例】以上本発明の構成について説明したが、さらに実施例により本発明の効果を具体的に説明する。

(実施例)板厚0.8mmの冷延鋼板(SPCC)を原板として、本発明の高耐食性燃料タンク用鋼板および各種比較材を得た。製造に際して、下層のZnまたはZnを主成分とする金属めっき層は前処理(電解脱脂、電解酸洗)を行った後、数種のめっきを適用した。なお使用しためっき鋼板の略称は以下に示した。

G A ····· 合金化溶融亜鉛めっき鋼板/めっき中Fe% = 10

ZnNi ··· 電気亜鉛ニッケルめっき鋼板(ニッケル量は12wt%)

G I ····· 溶融亜鉛めっき鋼板

GF ····· 5%アルミニウム5%亜鉛めっき鋼板

GL ····· 5.5%アルミニウム4.5%亜鉛めっき鋼板

EG ····· 電気亜鉛めっき鋼板

Zn-Co ··· 13%コバルト含有、亜鉛-コバルト合

金めっき鋼板

Zn-Ni-Co ··· 12%ニッケル、5%コバルト含有、亜鉛ニッケルコバルト合金めっき鋼板

Zn-Ni-Cr ··· 12%ニッケル、5%クロム含有、亜鉛ニッケルクロム合金めっき鋼板

上記の各種めっき鋼板上にクロメート処理液をロールコートし、さらにその上層に樹脂皮膜をロールコートし、乾燥、焼付することで得た。なお比較材として、特公平3-25349号公報記載の樹脂皮膜を各種めっき鋼板上に塗布したもの、各種亜鉛系めっき鋼板、ターンめっき鋼板、溶融アルミニウムめっき鋼板を用いた。アルカノールアミン付加量(モル)はエポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対する量である。

【0057】以上の本発明の高耐食性ガソリンタンク用鋼板および比較例について、以下に示す評価法によりプレス加工性、抵抗溶接性、外面耐食性、内面耐食性、ろう付け性の評価を行なった。

(A) プレス加工性評価法

(1) 円筒成形試験による潤滑性評価

プレス条件:出光石油(株)製防錆油Z5を1g/m²塗油して評価

- ・ポンチ径と形状 ··· 33mmΦ平底円筒
- ・クリアランス ····· 1mm
- ・プランクサイズ ··· 種々変化
- ・しづ押え荷重 ····· 2t
- ・絞り速度 ······ 60mm/sec

上記条件で、鋼板の外側面をダイス側に内側面をポンチ側にセットして、円筒成形し各サンプルの限界絞り比(絞り抜けたサンプルのダイス径/ポンチ径のうち、最大の値)を求め、この値で潤滑性を評価した。この値が大きなほど成形性が良いことを示す。

【0058】(2) 円筒成形試験による皮膜の耐パウダリング性評価

プレス条件:出光石油(株)製防錆油Z5を1g/m²塗油して評価

- ・ポンチ径と形状 ··· 33mmΦ平底円筒
- ・クリアランス ····· 1mm
- ・プランクサイズ ··· 66mm
- ・しづ押え荷重 ····· 2t
- ・絞り速度 ······ 60mm/sec

カップ成形後の外側面の皮膜のパウダリングの程度を目視観察し評価した。評価基準は皮膜のパウダリングが目視で観察できないレベルを○、非常にパウダリング量が多い場合を×、両者の中間を△とした。

【0059】(B) 抵抗溶接性評価法

シーム溶接条件

・電極 ······ クロム-銅合金、台形電極(先端R:15mmΦ)

- ・溶接方法 ····· 二重かさね、ラップシーム溶接
- ・加圧力 ······ 400kg

- ・通電時間 2サイクル○n1サイクル○ff
- ・冷却 内部、外部水冷
- ・溶接スピード 2.5 m/min
- ・溶接電流 種々変化

上記の条件下で内面同士の溶接を行いTピール引っ張り試験による母材破断の有無やナゲットラップの程度から適正な溶接電流 (kA) の範囲を求め、シーム溶接性を評価した。

【0060】(C) 外面耐食性評価法

外面側に大日本塗料(株)製上塗り塗料:エマロンを乾燥膜厚10μmとなるように塗布、120℃炉内で20分間焼き付けした後JASO(塩水噴霧2時間⇒60℃、20~30RH%乾燥4時間⇒50℃、98RH%2時間)条件にて平面部は300サイクル、その他は100サイクルのCCT試験に供し平面部、平面部クロスカットおよび(A)(2)の条件で成形したプレス加工品側壁部の残留板厚(mm)で評価した。なお、試験前板厚は1.0mmである。

【0061】(D) 内面耐食性評価法

平面部および(A)(2)の条件で成形した平底円筒カップ内面を評価した。平面部を調査する場合は20mm×100mmの試験片を準備し、無鉛ガソリン/500ppm蟻酸水溶液=1/1(重量)の燃料中に前記試験片を80mm浸漬し、常温で1ヶ月の浸漬試験を行つた後、発錆度を面積率(%)で評価した。平底円筒カップ

内面を評価する際には33mmφ、高さ30mmに成形して試験片とし、前記の燃料をカップ内容積の80%投入し、常温で1ヶ月の浸漬を行つた後カップ内面の発錆度を面積率(%)で評価した。前記燃料は比重の順列から下層に蟻酸水溶液、上層に無鉛ガソリンと分離するので、それぞれの部位における赤錆発生面積率で評価した。

【0062】(E) ろう付け性

15mm×200mmサイズのサンプルを2枚準備し、外面同志を15mm×15mmでラップし、その間に石福金属興業(株)製IS-344(JIS規格名:キングソルダー#101)および石福金属興業(株)製イシフクフラックス#6を使用して加熱時間を10秒一定としてガス加熱した。その後剪断引っ張り試験を行い、母材破断する場合を○、母材/ろう間で剥離する場合を×、両者の中間を△とした。

【0063】(F) 硬化度の測定方法

メチルエチルケトンをしみこませた10mm×5mmのフェルトに500gの荷重をかけた状態で皮膜表面をこすり、下地が露出するまでの往復回数を測定した。下記の式で定義した硬化度を計算した。

$$\text{硬化度} = \text{露出するまでの往復回数} / 100 \times 100$$

(%)

【0064】

【表1】

表1(その1)

区分	No.	めっき		クロメート		樹脂種	外 面 有 機 皮 膜				Tg (°C)	膜厚 (μm)	
		種類	付着量 (g/m²)	種類	付着量 (mg/m²)		利オレフィンワックス	皮膜組成(重量部)	樹脂	利オレフィン ワックス	シリカ		
本	1	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
	2	ZnNi	30	反応型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
	3	GI	60	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
発	4	GF	60	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
	5	GL	60	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
明	6	GI	200	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
	7	EG	10	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
例	8	GA	45	塗布型	5	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
	9	GA	45	塗布型	200	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0
	10	GA	45	塗布型	40	エポキシ	120	5	100	10	30	80	1.0

【0065】

【表2】

表1(その2)

区分	No	内面有機皮膜													
		エポキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)				A1			Ni	膜厚 (μm)
		重量 平均 分子量	アルカリ- アミン 付着量 (mg)	アルカリ- アミン 付着量 (mg)			球殻 樹脂	硬化 剤	A1	Ni	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)		
本	1	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	91	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	2	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	5	5
発	3	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	88	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	4	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	85	100	6	35	35	13	5	2	5	5
明	5	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	80	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	6	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	92	100	6	35	35	13	5	2	5	5
例	7	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	8	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	81	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	9	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	80	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	10	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	95	100	6	35	35	13	5	2	5	5

【0066】

【表3】

表1(その3)

区分	No	めっき		クロメート		樹脂種	外面有機皮膜						Tg (°C)	膜厚 (μm)		
		種類	付着量 (g/m²)	種類	付着量 (mg/m²)		利ガラフィックラス		皮膜組成(重量部)			樹脂	利ガラフィックラス	汎用		
							軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	利ガラフィックラス	汎用					
本	11	GA	45	塗布型	40	アルキッド	120	5	100	10	30	80	1.0			
	12	GA	45	塗布型	40	アクリル	120	5	100	10	30	80	1.0			
発	13	GA	45	塗布型	40	ウレタン	120	5	100	10	30	80	1.0			
	14	GA	45	塗布型	40	アクリル ウレタン	120	5	100	10	30	80	1.0			
明	15	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	70	5	100	10	30	80	1.0			
	16	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	150	5	100	10	30	80	1.0			
例	17	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	1	100	10	30	80	1.0			
	18	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	7	100	10	30	80	1.0			
	19	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1	30	80	1.0			
	20	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	40	30	80	1.0			

【0067】

【表4】

表 1 (その4)

区分	No.	内面有機皮膜													
		エポキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)					AI		NI	粒径 (μm)
		重量 平均 分子量	アカール アミン 付加 量 (g)	アカール アミン 付加 量 (g)			エポキシ樹脂	硬化 剤	AI	NI	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)		
本	11	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	12	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	85	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	13	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	92	100	6	35	35	13	5	2	5	5
発	14	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	15	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	91	100	6	35	35	13	5	2	5	5
明	16	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	17	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	89	100	6	35	35	13	5	2	5	5
例	18	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	88	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	19	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	89	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	20	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	89	100	6	35	35	13	5	2	5	5

【0068】

【表5】

表 1 (その5)

区分	No.	めっき		クロメート		樹脂種	外面有機皮膜					Tg (°C)	膜厚 (μm)			
		種類	付着量 (g/m²)	種類	付着量 (mg/m²)		樹脂種		引れりびんぐ		皮膜組成(重量部)					
							軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	引れりびんぐ ワックス	潤滑					
本	21	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	5	80	1.0			
	22	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	80	80	1.0			
	23	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	0	1.0			
発	24	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	25	CA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	0.2			
明	26	CA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	80	80	0.5			
	27	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.9			
例	28	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	29	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	30	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			

【0069】

【表6】

表1(その6)

区分	No	内面有機皮膜													
		エポキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)				A)			Ni	膜厚 (μm)
		重量平均分子量	アルカリ-アミン種類	アルカリ-アミン付加量 (g/g)			珪藻樹脂	硬化剤	Al	Ni	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)		
本発明例	21	35000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	85	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	22	35000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	95	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	23	35000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	93	100	6	35	35	13	5	2	5	5
本発明例	24	35000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	25	35000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	89	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	26	35000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	5	5
本発明例	27	35000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	83	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	28	5000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	29	50000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	85	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	30	35000	ジエタノールアミン	0.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	94	100	6	35	35	13	5	2	5	5

【0070】

【表7】

表1(その7)

区分	No	めっき		クロメート		樹脂種	外側有機皮膜		皮膜組成(重量部)				Tg (°C)	膜厚 (μm)			
		樹類	付着量 (g/m²)	種類	付着量 (mg/m²)		軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	利潤フィルタ	潤滑剤						
本発明例	31	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	5	8.0	1.0				
	32	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	8.0	8.0	1.0				
	33	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	30	0	1.0				
本発明例	34	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	30	9.0	1.0				
	35	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0				
	36	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	0.5				
本発明例	37	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.8				
	38	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0				
	39	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0				
	40	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニルブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0				

【0071】

【表8】

表 1 (その8)

区分	No	内面有機皮膜													
		エポキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)				A1			Ni	粒径 (μm)
		重量 平均 分子量	アルカリ アミン 付着量 (mg)	アルカリ アミン 付加量 (mg)			珪藻 樹脂	硬化 剤	A1	N1	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)		
本	31	35000	タブロバール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	81	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	32	35000	タブタリール アミン	0.2	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	5	5
発	33	35000	タブタリール アミン	1.0	ヘキサメチレンジ イソシアネート	85	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	34	35000	タブタリール アミン	0.5	完全アルキル アル化ビニン	86	100	6	35	35	13	5	2	5	5
明	35	35000	タブタリール アミン	0.5	ジメチレン 尿素	88	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	36	35000	タブタリール アミン	0.5	レゾール型 フェノール	84	100	6	35	35	13	5	2	5	5
例	37	85000	タブタリール アミン	0.5	ノナメチレ ンタアミン	83	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	38	35000	タブタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	92	100	2	35	35	13	5	2	5	5
	39	35000	タブタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	98	100	20	35	35	13	5	2	5	5
	40	35000	タブタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	89	100	6	15	15	13	5	2	5	5

【0072】

【表9】

表 1 (その9)

区分	No	めっき		クロメート		樹脂種	外面有機皮膜						Tg (°C)	膜厚 (μm)	
		種類	付着量 (g/m²)	種類	付着量 (mg/m²)		利オレフィンワックス		皮膜組成(重量部)			シリカ			
							軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	利オレフィン ワックス	シリカ				
本	41	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	5	80	1.0		
	42	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	80	80	1.0		
発	43	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	0	1.0		
	44	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	90	90	1.0		
明	45	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	0		
	46	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	0.5		
例	47	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0		
	48	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0		
	49	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0		
	50	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0		

【0073】

【表10】

表 1 (その10)

区分	No	内面有機皮膜													
		エポキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)			A1			N1	粒径 (μm)	膜厚 (μm)
		重量 平均 分子量	7カノール 7ミン種類	アトカノーラ 7ミン付加量 (g)			EPO 樹脂	硬化 剤	A1	N1	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)		
本	41	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	84	100	6	45	45	13	5	2	5	5
	42	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	88	100	6	45	45	8	5	2	5	5
	43	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	85	100	6	45	45	18	5	2	5	5
免	44	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	92	100	6	45	45	13	1	2	5	5
	45	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	90	100	6	45	45	13	10	2	5	5
	46	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	88	100	6	45	45	13	5	1	5	5
明	47	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	89	100	6	45	45	13	5	3	5	5
	48	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	91	100	6	45	45	13	5	2	1	5
	49	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	9	5
例	50	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレソフ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	9	2

【0074】

表 1 (その11)

区分	No	めっき		クロメート		樹脂種	外面有機皮膜						シリカ (μm)	
		種類	付着量 (g/m ²)	種類	付着量 (mg/m ²)		シリカフィラメント		皮膜組成(重量部)			Tg (°C)	膜厚 (μm)	
							軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	シリカ	シリカ			
本	51	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0	
	52	GA	5	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0	
	53	GA	250	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0	
免	54	GA	45	塗布型	3	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0	
	55	GA	45	塗布型	230	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0	
	56	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	60	5	100	10	30	80	1.0	
明	57	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	160	5	100	10	30	80	1.0	
	58	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	0.5	100	10	30	80	1.0	
	59	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	8.0	100	10	30	80	1.0	
例	60	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	0.5	30	80	1.0	

【0075】

表 12

表 1 (その12)

区分	No	内面有機皮膜													
		エポキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)			A1			Ni	粒径 (μm)	膜厚 (μm)
		重量 平均 分子量	アルカノール アミン アミン種類	アルカノール アミン アミン付加 量 (g/g)			エポキシ 樹脂	硬化 剤	A1	N1	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)		
本	51	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	9	10
	52	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	53	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	88	100	6	35	35	13	5	2	9	5
発	54	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	88	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	55	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	91	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	56	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	94	100	6	35	35	13	5	1	9	5
明	57	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	89	100	6	35	35	13	5	3	9	5
	58	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	59	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	88	100	6	35	35	13	5	2	9	5
例	60	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	80	100	6	35	35	13	5	2	9	5

【0076】

【表13】

表 1 (その13)

区分	No	めっき		クロメート		樹脂種	外面有機皮膜						膜厚 (μm)		
		種類	付着量 (g/m²)	種類	付着量 (mg/m²)		利オレフィンワックス		皮膜組成(重量部)			Tg (°C)			
							軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	利オレフィン ワックス	シリカ				
本	61	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	45	30	80	1.0		
	62	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	4	80	1.0		
	63	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	82	80	1.0		
発	64	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	-10	1.0		
	65	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	100	1.0		
	66	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	3.5		
明	67	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0		
	68	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0		
	69	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0		
例	70	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0		

【0077】

【表14】

表 1 (その14)

区分	No	内面有機皮膜													
		エボキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)			A1			N1	粒径 (μm)	膜厚 (μm)
		重量 平均 分子量	7カクル 7ミン種類	7カクル 7ミン付加 量 (g)			環状 樹脂	硬化 剤	AI	N1	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)		
本	61	35000	フェタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	62	35000	フェタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	9	5
発	63	35000	フェタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	86	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	64	35000	フェタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	85	100	6	35	35	13	5	2	9	5
明	65	35000	フェタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	91	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	66	35000	フェタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	1	9	5
例	67	4300	フェタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	91	100	6	35	35	13	5	3	9	5
	68	65000	フェタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	69	35000	フェタノール アミン	0.1	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	70	35000	フェタノール アミン	2.0	ヘキサメチレンジ イソシアネート	90	100	6	35	35	13	5	2	9	5

【0078】

【表15】

表 1 (その15)

区分	No	めっき		クロメート		樹脂種	外 面 有 機 皮 膜		皮膜組成(重量部)			Tg (°C)	膜厚 (μm)			
		種類	付着量 (g/m²)	種類	付着量 (mg/m²)		軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	利カレワイン ウラス	シリカ					
本	71	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	72	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
発	73	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	74	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
明	75	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	76	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
例	77	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	78	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	79	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			
	80	GA	45	塗布型	40	ポリビニル ブチラール	120	5	100	10	30	80	1.0			

【0079】

【表16】

表 1 (その16)

区分	No	内面有機皮膜													
		エボキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)			A1			NI	粒径 (μm)	
		重量 平均 分子量	7ホルム アミン種類	アルカリ- ベン付加 量 (mg)			エボキシ樹脂	硬化剤	A1	NI	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)		
本	71	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	64	100	1	35	35	13	5	2	9	5
	72	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	98	100	22	35	35	13	5	2	9	5
発	73	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	9	5
	74	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	83	100	6	10	10	13	5	2	9	5
明	75	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	50	50	13	5	2	9	5
	76	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	86	100	6	35	35	5	5	2	9	5
例	77	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	20	5	2	9	5
	78	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	85	100	6	35	35	13	0.5	2	9	5
	79	35000	ジエタノール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	85	100	6	35	35	13	12	2	9	5
	80	35000	ジエタノール アミン	2.0	ヘキサメチレンジ イソシアネート	85	100	6	35	35	13	5	0.5	9	5

【0080】

【表17】

表 1 (その17)

区分	No	めつき		クロメート		樹脂種	外面有機皮膜						膜厚 (μm)		
		種類	付着量 (g/m ²)	種類	付着量 (mg/m ²)		利オレフィンワックス		皮膜組成(重量部)			Tg (°C)			
							軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	利オレフィン ワックス	剝離				
本	81	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0		
発	82	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0		
明	83	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0		
例	84	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0		
	85	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0		
	86	Zn— Co	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	8.0	1.0		

【0081】

【表18】

表 1 (その18)

区分	No.	めつき		クロメート		樹脂種	外面有機皮膜						Tg (°C)	膜厚 (μm)
		種類	付量 (g/m²)	種類	付着量 (mg/m²)		軟化点 (°C)	平均粒径 (μm)	樹脂	リオレフィン ワックス	潤滑	Tg (°C)		
本発明例	87	Zn-Ni-Co	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	80	1.0	
	88	Zn-Ni-Cr	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	80	1.0	
	89	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	80	1.0	
	90	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	80	1.0	
	91	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	80	1.0	
	92	GA	4.5	塗布型	4.0	ポリビニル ブチラール	120	5	100	1.0	30	80	1.0	

【0082】

【表19】

表 1 (その19)

区分	No.	内面有機皮膜												Ni	膜厚 (μm)
		エボキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)			A1			長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)
本発明例	81	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	85	100	6	35	35	13	5	6	9	5
	82	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	0.5	5
	83	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	1.0	5
	84	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	9	1
	85	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	35	35	13	5	2	9	1.1
	86	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	91	100	6	35	35	13	5	2	5	5

【0083】

【表20】

表 1 (その20)

区分	No.	内面有機皮膜												Ni	膜厚 (μm)
		エボキシ樹脂			硬化剤種	硬化度 (%)	皮膜組成(重量部)			A1			長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)
本発明例	87	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	91	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	88	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	91	100	6	35	35	13	5	2	5	5
	89	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	14	56	13	5	2	9	5
	90	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	48	21	13	5	2	9	5
	91	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	10	60	13	5	2	9	5
	92	35000	タエタリール アミン	0.5	ヘキサメチレンジ イソシアネート	84	100	6	60	10	13	5	2	9	5

【0084】

【表21】

表 1 (その21)

区分	No.	めつき		クロメート		外面皮膜			膜厚 (μm)
		種類	付着量 (g/m ²)	種類	付着量 (mg/m ²)	(重量%)			
比 較 例	1	GA	4.5	塗布型	4.0	・A1粉末(フレーク状、厚さ3μm) ・ゴム変性エポキシ樹脂 [ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂] ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	45 30 25 75 70	45 54 1	1.2
	2	GA	4.5	塗布型	4.0	なし			
	3	GA	4.5	塗布型	4.0	・A1粉末(フレーク状、厚さ3μm) ・ゴム変性エポキシ樹脂 [ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂] ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	45 30 25 75 70	45 54 1	1.1

【0085】

【表22】

表 1 (その22)

区分	No.	内面皮膜				膜厚 (μm)
		(重量%)				
比 較 例	1	・A1粉末(フレーク状、厚さ3μm) ・ゴム変性エポキシ樹脂 [ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂] ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	45 30 25 75 70	45 54 1		1.2
	2	・A1粉末(フレーク状、厚さ3μm) ・ゴム変性エポキシ樹脂 [ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂] ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	45 30 25 75 70	45 54 1		1.1
	3	なし				

【0086】

【表23】

表 1(その23)

区分	No	めつき 種類	付着量 (g/m ²)	クロメート 種類	外 面 皮 膜			膜厚 (μm)
					付着量 (mg/m ²)	重 量 %	(重 量 %)	
比 較 例	4	ZnNi	3.0	塗布型	4.0	• A1粉末(フレーク状、厚さ3μm) • ゴム変性エポキシ樹脂 [ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 フェノキシ樹脂 • ノニオン性ファヌ系界面活性剤	10 30 40 25 75 60	1.4
	5	Zn-3%Ni-5%Co	2.0	塗布型	4.0	• A1粉末(フレーク状、厚さ3μm) • ゴム変性エポキシ樹脂 [ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 フェノキシ樹脂 • ノニオン性ファヌ系界面活性剤	30 49 75 25 70	8
	6	Zn-10%Ni-0.3%Cr	2.0	塗布型	4.0	• Ni粉末(10μmφ) • ゴム変性エポキシ樹脂 [ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 フェノキシ樹脂 • ノニオン性ファヌ系界面活性剤	13 85 15 87	1.1

【0087】

【表24】

表 1 (その24)

区分	No.	内面皮膜		膜厚 (μm)
		(重量%)		
比 較 例	4	・A1粉末(フレーク状、厚さ3μm) ・13%C rステンレス粉末(15μmφ) ・ゴム変性エポキシ樹脂 └ ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム └ ノボラック型エポキシ樹脂 ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	10 30 40 25 75 60 2	1.4
	5	・A1粉末(フレーク状、厚さ3μm) ・ゴム変性エポキシ樹脂 └ ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム └ ノボラック型エポキシ樹脂 ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	50 30 49 25 75 70 1	
	6	・Ni粉末(10μmφ) ・ゴム変性エポキシ樹脂 └ ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム └ ノボラック型エポキシ樹脂 ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	45 13 54 15 85 87 1	

【0088】

【表25】

表1(その25)

区分 No.	めつき 種類	付着量 (g/m ²)	クロメート 種類	外 面 皮 膜			膜厚 (μm)
				付着量 (mg/m ²)	(重量%)		
7 Co	Zn-13%	2.0	塗布型	4.0	・1.3%Crステンレス粉末 (15 μmφ) 〔ゴム変性エポキシ樹脂 ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	30 25 75 70	30 67 70 1.3
8 Fe 比 鉄	Zn-20%	2.0	塗布型	4.0	・A1粉末 (フレーク状、厚さ3 μm) ・ゴム変性エポキシ樹脂 ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	30 25 75 70	50 49 70 1
9 Al 例	Zn-3%Al	2.0	塗布型	4.0	・1.3%Crステンレス粉末 (15 μmφ) ・ゴム変性エポキシ樹脂 ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	30 25 75 70	30 68 70 2

【0089】

【表26】

表 1 (その26)

区分	No.	内面皮膜					膜厚 (μm)
						(重量%)	
比	7	・13%C rステンレス粉末 (15 μmφ) ・ゴム変性エポキシ樹脂 ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	25	30	67	30	13
較	8	・A1粉末 (フレーク状、厚さ 3 μm) ・ゴム変性エポキシ樹脂 ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	25	30	49	50	9
例	9	・13%C rステンレス粉末 (15 μmφ) ・ゴム変性エポキシ樹脂 ブタジエンアクリロニトリル共重合ゴム ノボラック型エポキシ樹脂 ・フェノキシ樹脂 ・ノニオン性フッ素系界面活性剤	25	30	68	30	13

【0090】

【表27】

表 1 (その27)

区分	No.	めっき		クロメート		外面皮膜		内面皮膜	
		種類	付着量 (g/m ²)	種類	付着量 (mg/m ²)	(重量%)	膜厚 (μm)	(重量%)	膜厚 (μm)
比	10	GA	4.5	なし		なし	なし	なし	なし
較	11	ZnNi	3.0	なし		なし	なし	なし	なし
例	12	タンめっき鋼板	4.5	なし		なし	なし	なし	なし
	13	7Feめっき鋼板	4.0	なし		なし	なし	なし	なし

【0091】

表2(その1)

区分	No	プレス加工性		シーム溶接性	外面耐食性試験後板厚(mm)		
		限界絞り比	耐パウダリング性		適正溶接電流範囲 (kA)	平面部	平面部クロスカット
本発明例	1	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	2	2.16	○	10.0~17.8	0.6	0.4	0.2
	3	2.16	○	14.0~17.8	0.2	0.4	0.6
	4	2.16	○	13.0~17.8	0.8	0.6	0.7
	5	2.16	○	10.5~17.8	0.9	0.7	0.4
	6	2.16	○	16.0~17.8	0.9	0.8	0.5
	7	2.16	○	10.5~17.8	0.4	0.1	穴あき
	8	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	9	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	10	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	11	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	12	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	13	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	14	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	15	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	16	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	17	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	18	2.16	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3

【0092】

表2(その2)

区分	No	内面耐食性(発錆面積率%)				ろう付け性	
		平面部		平底円筒カップ			
		ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部	ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部		
本発明例	1	0	10	0	15	○	
	2	0	10	0	15	○	
	3	0	10	0	15	○	
	4	0	10	0	15	○	
	5	0	10	0	15	○	
	6	0	10	0	15	○	
	7	0	10	0	15	○	
	8	0	10	0	15	○	
	9	0	10	0	15	○	
	10	0	10	0	15	○	
	11	0	10	0	15	○	
	12	0	10	0	15	○	
	13	0	10	0	15	○	
	14	0	10	0	15	○	
	15	0	10	0	15	○	
	16	0	10	0	15	○	
	17	0	10	0	15	○	
	18	0	10	0	15	○	

【0093】

表2(その3)

区分	No	プレス加工性		シーム溶接性 適正溶接電流 範囲 (kA)	外面耐食性試験後板厚(mm)		
		限界絞 り比	耐パウダ リング性		平面部	平面部クロ スカット	プレス 加工部
本発明の例	19	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	20	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	21	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	22	2.13	○~△	11.3~17.8	0.7	0.5	0.3
	23	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	24	2.13	○~△	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	25	2.0	×	8.0~17.8	0.3	0.2	穴あき
	26	2.03	△	8.5~17.8	0.6	0.4	0.2
	27	2.21	○	9.0~17.8	0.8	0.6	0.4
	28	2.16	○	9.0~17.8	0.7	0.5	0.3
明確な実例	29	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	30	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	31	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	32	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	33	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	34	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	35	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	36	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3

【0094】

表2(その4)

区分	No	内面耐食性(発錆面積率%)				ろう付け性	
		平面部		平底円筒カップ			
		ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部	ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部		
本発明例	19	0	10	0	15	○	
	20	0	10	0	15	○	
	21	0	10	0	15	○	
	22	0	10	0	15	○	
	23	0	10	0	15	○	
	24	0	10	0	15	○	
	25	0	10	0	15	○	
	26	0	10	0	15	○	
	27	0	10	0	15	○	
	28	5	15	5	20	○	
	29	0	5	0	10	○	
	30	0	10	0	15	○	
本発明の実施例	31	0	10	0	15	○	
	32	0	10	0	15	○	
	33	0	10	0	15	○	
	34	0	10	0	15	○	
	35	0	10	0	15	○	
	36	0	10	0	15	○	

【0095】

表2(その5)

区分	No	プレス加工性		シーム溶接性 適正溶接電流範囲 (kA)	外面耐食性試験後板厚(mm)		
		限界絞り比	耐パウダリング性		平面部	平面部クロスカット	プレス加工部
本発明の例	37	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	38	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	39	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	40	2.16	○	13.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	41	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	42	2.16	○	11.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	43	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	44	2.16	○	10.9~17.8	0.7	0.5	0.3
	45	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	46	2.16	○	11.4~17.8	0.7	0.5	0.3
発明の明細書に記載する例	47	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	48	2.16	○	12.0~17.8	0.7	0.5	0.3
	49	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	50	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
発明の明細書に記載する例	51	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	52	2.16	○	10.5~17.8	0.4	0.1	0.3
	53	1.8	×	13.0~17.8	0.9	0.7	穴あき
	54	1.8	×	10.5~17.8	0.6	0.4	穴あき

【0096】

表2(その6)

区分	No	内面耐食性(発錆面積率%)				ろう付け性	
		平面部		平底円筒カップ			
		ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部	ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部		
本発明例	37	0	10	0	15	○	
	38	0	10	0	15	○	
	39	0	10	0	15	○	
	40	0	10	0	15	○	
	41	0	10	0	15	○	
	42	0	12	0	17	○	
	43	0	10	0	15	○	
	44	0	11	0	16	○	
	45	0	10	0	15	○	
	46	0	11	0	17	○	
	47	0	10	0	15	○	
	48	0	11	0	16	○	
	49	0	10	0	15	○	
	50	0	10	0	15	○	
	51	0	10	0	15	○	
	52	0	10	0	15	○	
	53	0	10	0	15	○	
	54	0	10	0	15	○	

【0097】

表2(その7)

区分	No	プレス加工性		シーム溶接性 適正溶接電流範囲 (kA)	外面耐食性試験後板厚(mm)		
		限界絞り比	耐パワーリング性		平面部	平面部クロスカット	プレス加工部
本発明の例	55	1.8	×	12.0~16.5	0.7	0.5	穴あき
	56	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	57	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	58	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	59	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	60	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	61	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	62	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	63	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	64	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	65	1.8	×	10.5~17.8	0.7	0.5	穴あき
	66	1.8	×	10.5~17.8	0.9	0.8	0.3
	67	1.8	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	68	1.8	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	69	1.8	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	70	1.8	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	71	1.8	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	72	1.8	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3

【0098】

表2(その8)

区分	No	内面耐食性(発錆面積率%)				ろう付け性	
		平面部		平底円筒カップ			
		ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部	ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部		
本 発 明 例	55	0	10	0	15	○	
	56	0	10	0	15	○	
	57	0	10	0	15	○	
	58	0	10	0	15	○	
	59	0	10	0	15	○	
	60	0	10	0	15	○	
	61	0	10	0	15	○	
	62	0	10	0	15	○	
	63	0	10	0	15	○	
	64	0	10	0	15	○	
	65	0	10	0	15	○	
	66	0	10	0	15	○	
	67	0	15	0	19	○	
	68	0	8	0	10	○	
【0099】	69	0	12	0	17	○	
	70	0	8	0	13	○	
	71	0	14	0	15	○	
【0099】	72	0	5	0	10	○	

表2(その9)

区分	No	プレス加工性		シーム溶接性 適正溶接電流範囲 (kA)	外面耐食性試験後板厚(mm)		
		限界絞り比	耐パウダリング性		平面部	平面部クロスカット	プレス加工部
本発明例	73	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	74	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	75	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	76	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
明確な例	77	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	78	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	79	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	80	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
既存の例	81	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	82	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	83	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	84	2.16	○	8.0~17.8	0.7	0.5	0.3
	85	2.16	○	12.0~17.8	0.7	0.5	0.3
	86	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	87	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	88	2.16	○	10.5~17.8	0.7	0.5	0.3
	89	2.10	○	11.5~19.8	0.6	0.4	0.3
	90	2.10	○	11.5~19.8	0.6	0.4	0.3

【0100】

表2(その10)

区分	No	内面耐食性(発錆面積率%)				ろう付け性	
		平面部		平底円筒カップ			
		ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部	ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部		
本発明例	73	0	10	0	15	○	
	74	0	10	0	15	○	
	75	0	10	0	15	○	
	76	0	10	0	15	○	
	77	0	10	0	15	○○	
	78	0	10	0	15	○○	
	79	0	10	0	15	○○	
	80	0	10	0	15	○○	
	81	0	10	0	15	○○	
	82	0	10	0	15	○○	
比較例	83	0	10	0	15	○○	
	84	0	10	0	15	○○	
	85	0	10	0	15	○○	
	86	0	10	0	15	○○	
	87	0	10	0	15	○○	
	88	0	10	0	15	○○	
	89	0	10	0	15	○○	
	90	0	8	0	13	○	

【0101】

表2(その11)

区分	No	プレス加工性		シーム溶接性 適正溶接電流 範囲 (kA)	外面耐食性試験後板厚(mm)		
		限界絞 り比	耐パウダ リング性		平面部	平面部クロ スカット	プレス 加工部
本発明例	91	2.10	○	11.5~19.8	0.6	0.4	0.3
	92	2.10	○	11.5~19.8	0.6	0.4	0.3
比較例	1	2.16	×	16.0~19.8	0.7	0.6	穴あき
	2	2.16	×	15.4~18.3	0.6	0.4	穴あき
	3	2.16	×	13.2~17.9	0.7	0.6	穴あき
	4	2.16	×	15.4~18.3	0.7	0.5	穴あき
	5	2.16	×	16.0~19.8	0.7	0.5	穴あき
	6	2.16	×	16.0~19.8	0.7	0.5	穴あき
	7	2.16	×	16.0~19.8	0.7	0.5	穴あき
	8	2.16	×	16.0~19.8	0.7	0.5	穴あき
	9	2.16	×	16.0~19.8	0.7	0.5	穴あき
	10	2.16	○	11.5~19.8	穴あき	穴あき	穴あき
	11	2.16	×	14.0~15.2	穴あき	穴あき	穴あき
	12	2.16	○	11.5~19.8	0.7	0.5	0.3
	13	2.06	×	14.0~15.2	0.4	0.3	0.1

【0102】

表2(その12)

区分	No	内面耐食性(発錆面積率%)				ろう付け性	
		平面部		平底円筒カップ			
		ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部	ガソリン 浸漬部	蟻酸 浸漬部		
本発明 例	91	0	10	0	15	○	
比 較 例	92	0	8	0	13	○	
	1	20	40	20	35	△	
	2	20	40	20	35	△	
	3	20	40	20	35	△	
	4	20	40	20	40	△	
	5	20	40	20	50	△	
	6	20	50	20	50	△	
	7	20	60	20	50	△	
	8	20	50	20	50	△	
	9	20	50	20	50	△	
	10	40	80	40	90	○	
	11	40	90	50	100	○	
	12	40	80	40	90	○	
	13	40	80	40	90	×	

【0103】

【発明の効果】本発明のガソリンタンク用鋼板は優れた耐食性、プレス加工性、抵抗溶接性、ろう付け性を有す

るものであり、アルコールおよびアルコール混合ガソリン用鋼板として特に有用である。